



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 102 18 753 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 11 D 1/66

21 Aktenzeichen: 102 18 753.3
22 Anmeldetag: 26. 4. 2002
43 Offenlegungstag: 13. 11. 2003

DE 102 18 753 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

72 Erfinder:
Ruland, Alfred, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Scholtissek, Martin, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Tropsch, Jürgen, Dr., 67354 Römerberg, DE; Böhn,
Roland, Dr., 67136 Fußgönheim, DE; Hackmann,
Claus, Dr., 67281 Kirchheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 C10-Alkanolalkoxylat-Gemische und ihre Verwendung

57 Die Alkoxylat-Gemische enthalten Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)
$$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{O}(\text{A})_n(\text{B})_m\text{H}$$

mit der Bedeutung
A Ethylenoxy
B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,
wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend
oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger
Reihenfolge vorliegen können,
n Zahl von 0 bis 30,
m Zahl von 0 bis 20,
n + m mindestens 1,
wobei
70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat
und
1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat,
im Gemisch vorliegen.

DE 102 18 753 A 1

Alkoxyat-Gemischen können auch an den Alkoholrest anschließend zunächst Ethylenoxy-Einheiten und daran anschließend Propylenoxy-Einheiten vorliegen. Ferner können statistische Gemische von Ethylenoxyd-Einheiten und Propylenoxyd-Einheiten vorliegen. Auch 3- oder Mehrblockalkoxylierung und gemischte Alkoxylierung sind möglich. Es ist ferner auch möglich, dass nur Ethylenoxyd-Einheiten A oder nur Einheiten B, insbesondere Propylenoxyd-Einheiten, vorliegen. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden. Besonders bevorzugt wird zunächst mit Propylenoxyd, Butylenoxyd, Pentenoxod oder Gemischen davon und anschließend mit Ethylenoxyd umgesetzt.

[0012] Besonders bevorzugt bedeutet in der allgemeinen Formel (I) B Propylenoxy. n ist dann besonders bevorzugt eine Zahl von 1 bis 20 m ist besonders bevorzugt eine Zahl von 1 bis 8.

[0013] Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Alkohole $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ erhalten. Die Ausgangsalkohole können aus den einzelnen Komponenten gemischt werden, so dass sich das erfindungsgemäße Verhältnis ergibt. Sie können durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und nachfolgende Hydrierung hergestellt werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

[0014] Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z. B. Marcel Guerbet, C. R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

[0015] In der allgemeinen Formel (I) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es handelt sich bei den Alkoxyaten um Gemische, wobei 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und

1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

[0016] Der Rest C_3H_7 hat vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

[0017] Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalialkoholats, Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R^2-OH , zugesetzt werden. (Vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

[0018] Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewisäuren wie zum Beispiel $AlCl_3$ oder BF_3 Dietherat, $BF \times H_3PO_4$, $SbCl_5 \times 2 H_2O$, DMC, Hydrotalcit (Vgl. P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

[0019] Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxyd oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßen Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxydgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxyd mit bis zu etwa 30 bis 60% mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

[0020] Wird ein Alkylenoxydgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet in denen die verschiedenen Alkylenoxydbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxydmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxyd-Bausteine.

[0021] Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsproduktes statistisch um einen Mittelwert, der im Wesentlichen sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert.

[0022] Bevorzugte Alkoxyat-Gemische der allgemeinen Formel (I) können erfindungsgemäß erhalten werden durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxyd und sodann mit Ethylenoxyd unter Alkoxylierungsbedingungen. Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind vorstehend und in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxyd-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984 beschrieben. In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden die Alkohole zunächst mit einer geeigneten Menge an Propylenoxyd und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxyd umgesetzt. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

[0023] Durch die erfindungsgemäß bevorzugt zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxyaten vermindert werden, da Propylenoxyd gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxyd vorzugsweise mit Ethoxyaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxyd zur Umsetzung mit den Alkanolen sowohl eine breite Homologenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohol-Gemische haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxyate weisen oftmals einen Eigengeruch auf, der für viele Anwendungen störend ist.

[0024] Es ist erfindungsgemäß nicht notwendig, dass ein großer Restgehalt an Alkohol in den erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemischen vorliegt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Alkoxyat-Gemische einen verminderten Anteil an Alkoholen auf.

[0025] Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische zeigen eine verbesserte Netzung auf harten Oberflächen.

5 [0026] Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden. Aus dem verbesserten Netzungsverhalten folgt eine bessere Performance bei insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemischen kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von
10 wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische können damit auch als Solobilisatoren eingesetzt werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nichtionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen Netzmitteln.

15 [0027] Ferner dienen die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.
20 [0028] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierungen, die mindestens ein wie vorstehend definiertes Alkoxyat-Gemische der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxyat-Gemische. Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische näher beschrieben.

25 [0029] Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

– Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxyaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal
30 Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie
35 Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na oder K dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manual Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

– Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.
– Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen
45 sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.

– Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
– Lederfettungsmittel.

– Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisierungsmittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.

50 – Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.

– Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.

– Lebensmittelindustrie.

– Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.

– Fermentation.

55 – Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.

– Bauhilfsmittel.

– Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.

– Kühl- und Schmiermittel.

60 [0030] Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s. o., beispielhaft beschrieben.

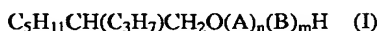
65 [0031] Allgemein können die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

[0032] Die erfindungsgemäßen Strukturen weisen eine gegenüber bekannten Strukturen, geringe Aquatoxizität und leichte biologische Abbaubarkeit auf, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorteilhaft geeignet sind.

DE 102 18 753 A 1

Patentansprüche

1. Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



5

mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können, 10

n Zahl von 0 bis 30,

m Zahl von 0 bis 20

n + m mindestens 1

wobei

15

70 bis 99 Gew.-%

Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

1 bis 30 Gew.-%

Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen. 20

2. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass C₃H₇ die Bedeutung n-C₃H₇ hat.

3. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) B Propylenoxy bedeutet, n eine Zahl von 1 bis 20 ist und m eine Zahl von 1 bis 8 ist.

4. Alkoxylat-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 85 bis 96 Gew.-% Alkoxylate A1 und 4 bis 15 Gew.-% Alkoxylate A2 vorliegen. 25

5. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylat-Gemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Umsetzung des Alkoholgemisches mit C₂₋₅-Alkylenoxiden unter Alkoxylierungsbedingungen.

6. Verwendung von Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.

7. Verwendung nach Anspruch 6 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen. 30

8. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4. 35

40

45

50

55

60

65